

## 問題 19. 有機化学における類似性

どちらかという直観的に得られる概念で、科学的に厳密に導かれるものではないのだが、化学者は類似性(構造的、電子的、立体化学的)を推論に広く用いる。例えば、有機化学者はしばしば新しい試薬、あるいは反応さえも既知のものとの類似性により予測する。

一つの重要な種類の類似性としてヘテロ類似性(異種類類似性)がある。ヘテロ類似性とは、化学種の中の元素や置換基が、同じ種類の結合を有する他の元素や置換基に置き換わっているにもかかわらず、化合物や反応にみられる類似性のことである。

このように考えると、アルデヒドのヘテロ類似物としてイミニウム塩を捉えることができる。イミニウム塩の例としてはEschenmoser塩  $\text{CH}_2=\text{NMe}_2^+\text{I}^-$  がある。

### 1. Eschenmoser 塩の陽イオンはどの種類の試薬に該当するか？

親電子試薬(求電子試薬) 、求核試薬 、遊離基(ラジカル) 、ルイス酸 、酸化剤 、保護基

### 2. Eschenmoser 塩とアセトンとの反応を類似性に着目して記せ。なぜこの反応は触媒を必要としないのか？

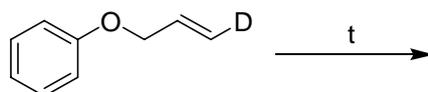
さらに反応についてのヘテロ類似性の概念を考えてみよう。例えば、Cope 転位は1,5-ジエンを加熱することにより進行する。この反応は6個の電子が協奏的に移動し、また2つの $\pi$ 結合と $\sigma$ 結合1つが関与するシグマトロピー転位反応である。



3. 不活性ガス雰囲気下で1-位の炭素が重水素で一つ置換された1,5-ヘキサジエンを長時間加熱するとどういった生成物が得られるか？ここでは重原子効果も考えられるがそれは考慮にいけないこと。

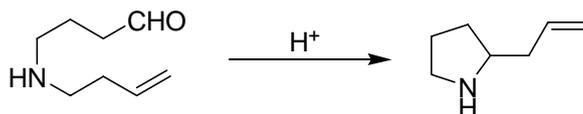
もしここでビニルアリルエーテル $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ をジエンの代わりに用いると同じ種類の転位が起こるが、さらに興味深い結果として別の型の化合物である不飽和ケトンが生成する。このようなヘテロ(酸素)類似反応は通常オキシCope転位, またはClaisen転位と呼ばれる。この反応はドイツの偉大な化学者であるLudwig Claisen(ルードヴィッヒ クライゼン)により偶然に発見された。

4. 反応式を完成させよ。



この型の転位は新しい反応性基（官能基）を極めて単純な操作で発生させることができ、さらに、新しく発生した官能基が同じ反応混合物中で中間生成物の単離を経ることなく、次の反応に利用可能であるという点で興味深い。このような連続した物質変換はしばしばドミノ反応と呼ばれる。それは、ドミノ牌を立てて長く並べた列を一つの牌をつつだけで倒すことができるというよく知られたしかけとの類似性に基づいている。

5. 一滴の強酸とオルトギ酸エチル ( $\text{HC}(\text{OEt})_3$ ) などの脱水剤により開始される, 次のドミノ反応がどのように進むか推定せよ。



この反応に含まれる各段階を記せ。